

Kühlmittelleitung

Gegenstand der Erfindung ist eine mehrschichtige Kühlmittelleitung, die eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und eine Innenschicht aus einer stabilisierten Polyolefinformmasse  
5 enthält.

Im Bereich der Kühlmittelleitung von Kraftfahrzeugen sind in den letzten Jahren steigende Anforderungen an die Langzeitbeständigkeit bei Wasser/Glykol-Innenkontakt sowie bei hohen Betriebstemperaturen des Leitungssystems zu verzeichnen. Die erforderlichen guten  
10 mechanischen Eigenschaften einschließlich der erforderlichen Berstdruckbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen oberhalb von etwa 100 °C werden durch Polyamide erbracht. Reine Polyolefinleitungen zeigen in diesem erhöhten Temperaturbereich eine ungenügende Berstdruckfestigkeit; die Beständigkeit gegen Fette und Öle ist ebenfalls eingeschränkt.  
15 Allerdings weisen Monoleitungen aus Polyamiden keine ausreichende Hydrolysebeständigkeit auf; durch das Quellungsverhalten in Kühlflüssigkeit wird die mechanische Festigkeit ebenfalls reduziert.

Aus diesem Grund sind im Stand der Technik mehrschichtige Kühlmittelleitungen bekannt, die  
20 eine polyolefinische Innenschicht und eine Polyamidaußenschicht besitzen. Die Innenschicht wirkt als Wassersperre und schützt die Polyamidaußenschicht vor hydrolytischem Abbau.

Insbesondere die aufgrund der steigenden Leistungsdichte zunehmenden Motor- bzw.  
Motorraumtemperaturen erfordern Rohrleitungen, die unter anderem folgende Eigenschaften  
25 aufweisen:

- Hohe Berstdruckfestigkeit bei Temperaturen im Bereich von 130 °C und darüber;
- ausreichende Kälteschlagzähigkeiten auch nach Wärmealterung, nachstellbar durch Wasser/Glykol-Umpumptests ab ca. 130 °C über mindestens 1000 Stunden bzw.  
30 Wärmelagerungen bei erhöhten Temperaturen, z. B. 150 °C;
- ausreichende Schichtenhaftung auch nach Langzeitbelastung;
- wirtschaftliche Herstellung mit bekannter Coextrusionstechnik.

Die EP-A-O 436 923 beschreibt teilgewellte mehrschichtige Kühlmittelleitungen aus einer polyolefinischen Innenschicht und einer Polyamidaußenschicht, die gegebenenfalls über eine Haftvermittlerschicht miteinander verbunden sind.

5

Die EP-A-I 362 890 beschreibt mehrschichtige druckbeaufschlagte Fluidleitungen mit mindestens einer weichen TPE-Innenschicht in Kombination mit einer äußeren Schicht auf Polyamidbasis.

- 10 Die EP-A-O 671 582 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Schichten mit einer durch Stege in Längsrichtung modifizierten Wellgeometrie zur Reduzierung der Längenausdehnung.

- 15 Die DE-A-44 28 236 beschreibt ein dreischichtiges Wellrohr als Kühlwasserschlauch mit einer Innenschicht aus einem modifizierten thermoplastischen Elastomer.

Die WO 01/42005 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung mit einer inneren elastomeren Schicht und einer Polyamidaußenschicht.

- 20 Die WO 01/42701 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung mit einer Schicht aus einem Blend aus Polyamid und Polypropylen als Haftvermittler, einer TPE-Innenschicht sowie einer äußeren Polyamidschicht.

Die DE-A-37 15 251 beschreibt ein Zweischichtrohr mit dünner Polyolefin-Innenschicht.

25

Die genannten Schriften zeigen jedoch keinen Weg auf, wie die erhöhte Temperaturbeständigkeit, die Berstdruckbeständigkeit bei den genannten Betriebstemperaturen und die mechanische Langzeitbeständigkeit (insbesondere Schlagzähigkeit) erreicht werden können.

- 30 Der Schwachpunkt bei derartigen Rohren ist die polyolefinische Innenschicht. Es hat sich gezeigt, dass gerade Polypropylen unter den Betriebsbedingungen relativ rasch versprödet. Eine Ursache hierfür kann der im Kühlsystem gelöste Sauerstoff oder der von außen durch die

Polymerschicht nach innen diffundierende Sauerstoff sein; vorhandene Metallspuren können in die gleiche Richtung wirken. Das Problem macht sich in gesteigertem Maße dann bemerkbar, wenn die polyolefinische Innenschicht auf Kosten der Polyamidaußenschicht dicker ausgeführt wird, um eine ausreichende Wasserbarriere zum Schutz der außenliegenden Polyamidschicht zu ermöglichen. Es hat sich gezeigt, dass hierfür eine Schichtdicke der Polyolefinschicht von mindestens ca. 0,3 mm, besser jedoch von mindestens 0,4 mm vorliegen sollte.

Eine Konsequenz der Versprödung der Innenschicht ist häufig die, dass sich Mikrorisse bilden, in denen Kühlflüssigkeit zur Polyamidaußenschicht gelangt. Die dann einsetzende Hydrolyse 10 führt zu einem erheblichen Rückgang der Berstdruckfestigkeit und schließlich zu einem Versagen des Rohrs.

Es galt daher, diese Nachteile zu vermeiden und eine Kühlmittelleitung mit hoher Langzeitbeständigkeit zur Verfügung zu stellen.

15

Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine Kühlmittelleitung, die folgende Schichten enthält:

- I. Eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und
- II. eine Innenschicht, die Polypropylen sowie mindestens 0,02 Gew.-%, bevorzugt mindestens 20 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-% eines Wärmestabilisators enthält.

In einer möglichen Ausführungsform ist das Material der Innenschicht haftungsmodifiziert, z. B. 25 durch Einbau von Säureanhydridgruppen. Geeignete Verfahren sind Stand der Technik und entsprechende Produkte sind handelsüblich. Das Material der Innenschicht kann hierbei auch als Mischung eines unmodifizierten Polypropylentyps mit einem modifizierten Polypropylentyp vorliegen.

30 In einer zweiten möglichen Ausführungsform besteht die Innenschicht aus zwei Subschichten, deren eine, an die Polyamidschicht angrenzende, haftungsmodifiziert ist und deren andere nicht haftungsmodifiziert zu sein braucht. Abgesehen von der Haftungsmodifizierung können hier als

Schichtenmaterialien unterschiedliche Polypropylenformmassen eingesetzt werden.

- In einer weiteren möglichen Ausführungsform befindet sich zwischen den Schichten gemäß I. und II. eine Haftvermittlerschicht anderer Zusammensetzung. Hierzu sind aus dem Stand der Technik beispielsweise Polyamid/Polypropylen-Blends bekannt, bei denen zumindest ein Teil der Polypropylenkomponente haftungsmodifiziert ist.

Als Polyamide kommen in erster Linie aliphatische Homo- und Copolykondensate in Frage, beispielsweise PA 46, PA 66, PA 68, PA 610, PA 612, PA 410, PA 810, PA 1010, PA 412, PA 1012, PA 1212, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 10, PA 11 und PA 12. (Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, dass von einer  $\alpha$ ,  $\omega$ -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist; im Übrigen sei verwiesen auf H. Dominghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Seiten 272 ff, VDI-Verlag, 1976.)

Der Einsatz von PA612 ist hierbei bevorzugt, da dieses Polyamid einerseits bei hohen Einsatztemperaturen eine hohe Berstdruckfestigkeit besitzt, andererseits eine ausreichende Dimensionsstabilität in feuchter Atmosphäre.

Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure usw. als Cosäure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethylendiamin, Hexamethylendiamin oder Ähnliches als Codiamin enthalten. Lactame wie Caprolactam oder Laurinlactam bzw. Aminocarbonsäuren wie  $\omega$ -Aminoundecansäure können als Cokomponente ebenfalls eingebaut sein.

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z.B. D. B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, S. 424 - 467, Interscience Publishers, New York, 1977; DE-AS 2 152 194).

Darüber hinaus sind als Polyamide auch gemischte aliphatisch/aromatische Polykondensate geeignet, wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322,

2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 sowie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 18, Seiten 328 ff. und 435 ff., Wiley & Sons, 1982, beschrieben werden.

- 5 Die Polyamidformmasse kann entweder eines dieser Polyamide oder mehrere als Gemisch enthalten. Weiterhin können bis zu 50 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten sein, sofern diese die Verbundfähigkeit nicht stören, insbesondere schlagzähmachende Kautschuke wie Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere, Polyolefine (EP-O 731 308 A), Polypentenylen, Polyoctenylen, statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus 10 alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-O 261 748) oder Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glastemperaturen  $T_g < -10$  °C, wobei der Kern vernetzt sein kann und die Schale aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein kann (DE-OSS 21 44 528, 37 28 685).

15

Das Polyamid weist bevorzugt einen Überschuss an Aminoendgruppen auf, der in der Regel davon herröhrt, dass bei der Herstellung ein Diamin als Molekulargewichtsregler eingesetzt wurde. Der Überschuss an Aminoendgruppen kann auch durch Mischen eines aminogruppenarmen und eines aminogruppenreichen Polyamids eingestellt werden. Das 20 Verhältnis von Aminoendgruppen zu Carboxylenendgruppen sollte dann mindestens 51 : 49, bevorzugt mindestens 55 : 45, besonders bevorzugt mindestens 60 : 40 und insbesondere bevorzugt mindestens 70 : 30 betragen.

Daneben kann die Polyamid-Formmasse noch kleinere Mengen von Zusatzstoffen enthalten, die 25 zum Einstellen bestimmter Eigenschaften benötigt werden. Beispiele hierfür sind Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfid, Silikate oder Carbonate, Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat, Flammenschutzmittel wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid oder Melamincyanurat, Glasfasern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren sowie Zusätze, die dem Produkt antielektrostatische Eigenschaften oder eine elektrische 30 Leitfähigkeit verleihen wie z. B. Kohlenstofffasern, Graphitfibrillen, Fasern aus rostfreiem Stahl bzw. Leitfähigkeitsruß.

In einer speziellen Ausführungsform enthält die Formmasse 1 bis 25 Gew.-% Weichmacher, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%.

- Weichmacher und ihr Einsatz bei Polyamiden sind bekannt. Eine allgemeine Übersicht über  
5 Weichmacher, die für Polyamide geeignet sind, können Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2. Ausgabe, S. 296 entnommen werden.

- Als Weichmacher geeignete, übliche Verbindungen sind z. B. Ester der p-Hydroxybenzoësäure mit 2 bis 20 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Amide von Arylsulfonsäuren mit 2 bis  
10 12 C-Atomen in der Aminkomponente, bevorzugt Amide der Benzolsulfonsäure.

Als Weichmacher kommen u. a. p-Hydroxybenzoësäureethylester, p-Hydroxybenzoësäure-octylester, p-Hydroxybenzoësäure-i-hexadecylester, Toluolsulfonsäure-n-octylamid, Benzolsulfonsäure-n-butylamid oder Benzolsulfonsäure-2-ethylhexylamid infrage.

- 15 Die Polypropylenformmasse der Innenschicht kann grundsätzlich jeden handelsüblichen Polypropylyentyp enthalten, beispielsweise isotaktisches oder syndiotaktisches Homopolypropylen, ein Randomcopolymer von Propen mit Ethen und/oder Buten-1, ein Ethylen-Propylen-Blockcopolymer, ein thermoplastisches Elastomer auf Polypropylenbasis und  
20 dergleichen. Das Polypropylen kann nach jedem bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach Ziegler-Natta oder mittels Metallocenkatalyse. Es kann eine Schlagzähkomponente wie z. B. EPM- oder EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten. Darüber hinaus können die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein, beispielsweise Pigmente bzw.  
Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfat, Silikate oder Carbonate oder  
25 Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat. Übliche Anteile an Polypropylen in der Formmasse sind beispielsweise mindestens 50 Gew.-%, mindestens 60 Gew.-%, mindestens 70 Gew.-%, mindestens 80 Gew.-% oder mindestens 90 Gew.-%.

- In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das verwendete Polypropylen der innersten  
30 Schicht eine Mel Flow Rate (MFR) gemäß ISO 1133 (230 °C/2,16 kg) im Bereich von 0,1 bis 3 g/10 min, besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 2 g/10 min, insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,18 bis 1,5 g/10 min und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis

1 g/10 min. Ein derartiges Rohr besitzt eine besonders hohe Alterungsbeständigkeit.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polypropylen der innersten Schicht ein sogenanntes Propen-Ethen-Blockcopolymer, häufig auch als Heterphasen-Copolymer 5 bezeichnet. Derartige Heterphasen-Copolymere können beispielsweise in einem zweiphasigen Prozess hergestellt werden, der in etwa wie folgt abläuft: Zuerst wird, z. B. mit einem Ziegler-Natta-Katalysator, ein hoch isotaktisches Polypropylen hergestellt, wobei unter Umständen eine kleine Menge Ethen anwesend sein kann, was ein Random-Polymerisat ergibt. Dieses Material fungiert als Matrix eines Heterphasen-Copolymers. In einem zweiten Reaktionsschritt 10 (gegebenenfalls in einem anderen Reaktor) wird gegebenenfalls ein zweiter Katalysator eingebracht, z. B. ein Metallocenkatalysator. Nun erfolgt eine Copolymerisation von Ethen mit Propen, wobei sich diese Polymerisation in Hohlräumen des ersten Polymerisats abspielt. Dadurch wird das zweite Polymerisat dort eingelagert.
- 15 Das Blockcopolymer bzw. Heterphasen-Copolymer enthält in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 0,5 Gew.-%, mindestens 0,6 Gew.-%, mindestens 0,7 Gew.-%, mindestens 0,8 Gew.-% oder mindestens 0,9 Gew.-% sowie maximal 20 Gew.-%, maximal 15 Gew.-%, maximal 12 Gew.-%, maximal 10 Gew.-% oder maximal 8 Gew.-% an Ethen einpolymerisiert. Darüber hinaus können bis zu 15 Gew.-% 1-Buten einpolymerisiert sein.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Schichten 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% eines nanoskaligen Füllstoffs. Dies sind beispielsweise modifizierte Schichtsilikate. Das Aspektenverhältnis (der Quotient aus lateralen Dimensionen und 25 Schichtdicke) beträgt in der Regel mindestens 20, bevorzugt mindestens 30 und besonders bevorzugt mindestens 50, wobei die Schichtdicke 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 1 bis 35 nm und besonders bevorzugt 1 bis 20 nm beträgt. Polymere Nanocomposites aus organophilierten Schichtsilikaten und Polymeren wurden erstmals in der US-PS 2 531 396 beschrieben. Die Organophilierung von Schichtsilikaten ist beispielsweise auch aus den US-PSS 2 531 472, 2 996 30 506, 4 105 578, 4 412 018, 4 434 075, 4 434 076, 4 450 095 und 4 874 728 bekannt. Eine Übersicht zum Thema Schichtsilikate findet man im Lehrbuch der Anorganischen Chemie,

Arnold F. Holleman, Niels Wiberg, 91.-100. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985, Seiten 764 bis 786.

Organische modifizierte Schichtsilikate werden von diversen Firmen angeboten, beispielsweise  
5 von Südchemie AG (Markenname: Nanofil), Southern Clay Products (Markenname: Cloisite),  
Rheox GmbH (Markenname: Bentone), Laporte (Markenname: Laponite), COOP Chemical  
(Markenname: Somasif) und TOP (Markenname: Planomer).

Besonders geeignete nanoskalige Füllstoffe sind die Schichtsilikate Montmorillonit, Hectorit,  
10 Saponit sowie synthetische Schichtsilikate.

Der Wärmestabilisator ist beispielsweise ein sterisch gehindertes Phenol oder eine  
Schwefelverbindung, wie z. B. ein Dialkylester der Thiopropionsäure oder ein  
Thiodiethylendiester. Derartige Verbindungen sind handelsüblich; selbstverständlich können  
15 auch Mischungen verschiedener Wärmestabilisatoren eingesetzt werden.

Darüber hinaus kann die Polypropylenformmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten, vorzugsweise die innerste hiervon, einen Metalldesaktivator enthalten, beispielsweise in Mindestmengen von 0,01 Gew.-%, 0,03 Gew.-%, 0,06 Gew.-% 0,1 Gew.-%  
20 oder 0,15 Gew.-%, wobei jeder für Polyolefine übliche Metalldesaktivator verwendet werden kann; z. B. kommen Hydrazide in Frage.

Vorteilhaft ist beispielsweise die Kombination aus Metalldesaktivator, gehindertem Phenol und Thiosynergist.

25 Die Polypropylen-Innenschicht gemäß II. besitzt im bevorzugten Fall eine Dicke von mindestens 0,3 mm und besonders bevorzugt von mindestens 0,4 mm. Die Gesamtwandstärke des Rohres liegt hierbei vorzugsweise im Bereich von 0,8 bis 2,5 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 2 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,5 mm; der Außendurchmesser 30 des Rohres liegt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 50 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 40 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 12 bis 30 mm.

Die erfindungsgemäße Kühlmittelleitung kann in gerader oder in gewellter Form ausgeführt sein oder ist nur in Teilabschnitten gewellt. Sie lässt sich in einer oder mehreren Stufen durch Spritzgießen, Coextrusion, sequentielle Coextrusion, Coextrusionsblasformen oder Ummantelungsverfahren herstellen. Weiterhin ist es möglich, die Leitung mit Hilfe des 5 sogenannten Conex-Verfahrens herzustellen. Es handelt sich hierbei um eine Coextrusion, wobei die einzelnen Schichten mittels eines speziellen Extruders (konische Rotoren und Statoren) aufeinander aufgetragen werden (WO 97/28949).

Die erfindungsgemäße Kühlmittelleitung kann darüber hinaus auch mittels 10 Spritzgießsonderverfahren zur Herstellung mehrschichtiger Hohlkörper hergestellt werden. Hier ist beispielhaft die Kombination aus Sandwichspritzgießen (Herstellung eines mehrschichtigen Spritzgießformteils mit Haut/Kern-Aufbau) und anschließender Fluidinjektion (Gas- oder Wasserinjektion) zur Herstellung des Hohlkanals für die Flüssigkeitsführung in diesem Spritzgießteil zu nennen.

15 Abgewandelte Verfahren können prinzipiell auch auf der Halbschalentechnik beruhen, etwa der Verarbeitung mehrschichtiger Folien-/Plattenhalbzeuge durch Thermoformen und Verschweißen der Hälften zu einem Formteil mit Hohlräumen zur Flüssigkeitsführung.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Wellrohr eine glatte Innenschicht. Die Außenschicht ist hierbei gewellt (gegebenenfalls zusammen mit einer Haftvermittlerschicht) und in den Wellentälern mit der Innenschicht haftend verbunden. Dies hat den Vorteil, dass der Strömungswiderstand niedrig ist, die Wanddicke gleichmäßig ist und insbesondere im Vergleich zu konventionellen Wellrohren keine lokalen übermäßigen Verstreckungen vorliegen; zudem 25 vermeidet man hierdurch Sicken, in denen sich Ablagerungen bilden können. Derartige Rohre sind in der WO 03/064910 und der WO 03/064911 beschrieben.

Die erfindungsgemäße Kühlmittelleitung besteht je nach Art des Polyamidaußenschichtmaterials 30 kurzzeitig Spitzenbelastungen bis 150 °C, wie sie in Motornähe vorkommen, sie besitzt eine hohe Wärmealterungsbeständigkeit und gute Berstdruckfestigkeit. Aufgrund der inneren anspruchsgemäßen Polyolefinschicht ist die Leitung auch bei hohen Temperaturen bis ca. 135 °C beständig gegen die als Kühlflüssigkeit benutzten Ethylenglykol-Wasser-Gemische.

Die Erfindung wird im Folgenden beispielhaft erläutert.

In den Beispielen wurden folgende Formmassen verwendet:

5 Außenschicht (Schicht 7):

Polyamid 1: ein wärmestabilisiertes PA 12

Polyamid 2: ein wärmestabilisiertes PA612

Innenschicht (Schicht ID):

10 Polypropylen 1: Ein Heterophasen-Copolymer auf Basis von Propen mit einem Ethengehalt von 4,1 Gew.-% (bestimmt über  $^{13}\text{C}$ -NMR) und einem MFR 230/2,16 gemäß ISO 1133 von 2 cmVIO min.

15 Polypropylen 2: Ein Heterophasen-Copolymer auf Basis von Propen mit einem Ethengehalt von 2,4 Gew.-% (bestimmt über  $^{13}\text{C}$ -NMR) und einem MFR 230/2,16 gemäß ISO 1133 von 0,4 cmVIO min.

Polypropylen 3: Ein Compound aus 99,2 Gew.-% Polypropylen 2 und folgenden Verbindungen:

20 0,2 Gew.-% IRGANOX<sup>®</sup> MD 1024, ein phenolbasiertes Metalldesaktivator,  
0,2 Gew.-% IRGANOX<sup>®</sup> 1010, ein Wärmestabilisator auf Basis eines gehinderten Phenols sowie  
0,4 Gew.-% IRGANOX<sup>®</sup> PS802FL, ein schwefelbasiertes Wärmestabilisator.

25 Haftvermittler: ADMER<sup>®</sup> QB520E, ein mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Polypropylen.

Beispiele 1 bis 5:

Auf einer 5-Schichtanlage, die mit zwei 45-er Extrudern und drei 30-er Extrudern ausgerüstet war, wurden Rohre mit den Maßen 8 x 1 mm bei einer Extrusionsgeschwindigkeit von ca. 12 m/min hergestellt.

5

| Beispiel | Aussenschicht = Schicht I | Haftvermittler | Schicht II a              | Schicht II b              | Schicht II c              |
|----------|---------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1        | 0,45 mm<br>Polyamid 1     | 0,1 mm         | 0,15 mm<br>Polypropylen 3 | 0,15 mm<br>Polypropylen 3 | 0,15 mm<br>Polypropylen 3 |
| 2        | 0,45 mm<br>Polyamid 2     | 0,1 mm         | 0,15 mm<br>Polypropylen 3 | 0,15 mm<br>Polypropylen 3 | 0,15 mm<br>Polypropylen 3 |
| 3 *)     | 0,45 mm<br>Polyamid 1     | 0,1 mm         | 0,15 mm<br>Polypropylen 1 | 0,15 mm<br>Polypropylen 1 | 0,15 mm<br>Polypropylen 1 |
| 4 *)     | 0,45 mm<br>Polyamid 1     | 0,1 mm         | 0,15 mm<br>Polypropylen 2 | 0,15 mm<br>Polypropylen 2 | 0,15 mm<br>Polypropylen 2 |
| 5        | 0,70 mm<br>Polyamid 1     | 0,1 mm         | 0,05 mm<br>Polypropylen 3 | 0,05 mm<br>Polypropylen 3 | 0,10 mm<br>Polypropylen 3 |

\*) Nicht erfindungsgemäß

Aufgrund der hohen Viskosität des Polypropylens wurde die Innenschicht in diesem Fall mit 3 Extrudern gefahren.

10

Charakterisierung der Rohre:

Bei den Rohren der Beispiele 1 bis 5 war die Haftung zwischen der Haftvermittler- bzw. Polypropylen-Innenschicht und der Polyamidschicht sowohl extrusionsfrisch als auch nach Lagerung (Innenkontaktlagerung mit Glykol/Wasser bei 130 °C, 1300 h) so hoch, dass der 15 Verbund teilweise nicht getrennt werden konnte, jedoch immer hohe Werte oberhalb 3 N/mm resultierten.

Bei Verwendung eines nicht erfindungsgemäßen Innenschicht-Polypropylens (Beispiele 3 und 4) war die Schlagzähigkeit nach der Innenkontaktlagerung schlechter als bei den 20 erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2.

Beim Beispiel 5, das wegen der dünneren Innenschicht nicht direkt mit den übrigen Beispielen vergleichbar ist, war die Schlagzähigkeit nach der Innenkontaktlagerung gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 verschlechtert.

**Patentansprüche:**

1. Kühlmittelleitung, die folgende Schichten enthält:
  - 5 I. Eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und
  - II. eine Innenschicht, die Polypropylen sowie mindestens 0,02 Gew.-% eines Wärmestabilisators enthält.
- 10 2. Kühlmittelleitung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Schichten gemäß I. und II. durch eine Haftvermittlerschicht miteinander verbunden sind.
- 15 3. Kühlmittelleitung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Material der Innenschicht haftungsmodifiziert ist.
- 20 4. Kühlmittelleitung gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Innenschicht aus zwei Subschichten besteht, deren eine, an die Polyamidschicht angrenzende, haftungsmodifiziert ist.
- 25 5. Kühlmittelleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Wärmestabilisator ein sterisch gehindertes Phenol oder eine Schwefelverbindung ist.
- 30 6. Kühlmittelleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten 0,1 bis 50 Gew.-% eines nanoskaligen Füllstoffs enthält.

7. Kühlmittelleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten einen  
Metalldesaktivator enthält.

5

8. Kühlmittelleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polypropylen der Schicht gemäß II. eine MelT Flow Rate (MFR) gemäß ISO 1133  
(230 °C/2,16 kg) im Bereich von 0,1 bis 3 g/10 min besitzt.

10

9. Kühlmittelleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polypropylen der Schicht gemäß II. ein Heterophasen-Copolymer von Propen und  
Ethen ist.

15

10. Kühlmittelleitung gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Heterophasen-Copolymer mindestens 0,5 Gew.-% und maximal 20 Gew.-% an  
Ethen einpolymerisiert enthält.

20

11. Kühlmittelleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Schicht gemäß II. eine Dicke von mindestens 0,3 mm besitzt.

25

12. Kühlmittelleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie in Teilabschnitten oder vollständig gewellt ist.

30

13. Kühlmittelleitung gemäß Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass sie als Wellrohr mit glatter Innenschicht ausgebildet ist.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

|   |
|---|
| International Application No<br>PCT/EP2005/053547 |
|---|

|  |
|--|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>               |
| IPC 7    B32B3/20    B32B27/32    B32B27/34    F16L11/04 |

|   |
|---|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC |
|---|

|                           |
|---------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b> |
|---------------------------|

|  |
|--|
| Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)<br>IPC 7    B32B    F16L |
|--|

|   |
|---|
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched |
|---|

|  |
|--|
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) |
|--|

|                         |
|-------------------------|
| EPO-Internal , WPI Data |
|-------------------------|

|   |
|---|
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> |
|---|

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to Claim No |
|------------|---|----------------------|
| X          | DE 3 7 15 251 A1 (TECHNOFORM CAPRANO +<br>BRUNNHOFER KG; TECHNOFORM CAPRANO +<br>BRUNNHOFER KG)<br>1 December 1988 (1988-12-01)<br>column 1, line 28 - column 3, line 4 | 1                    |
| Y          | Claim 1   | 6                    |
| Y          | Claim 1   | 12                   |
| Y          | Claim 1   | 5                    |
| -----      |   |                      |
| X          | EP 0 659 535 A (EMS-INVENTA AG)<br>28 June 1995 (1995-06-28)<br>column 3, lines 1-11  | 1                    |
| -----      |   |                      |
| X          | EP 0 659 534 A (EMS-INVENTA AG)<br>28 June 1995 (1995-06-28)<br>column 3, lines 6-16  | 1                    |
| -----      |   |                      |
|            | -/-   |                      |

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents

- A\* document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance
- E\* earlier document but published on or after the international filing date
- L\* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

&1 document member of the same patent family

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|--|

|                |            |
|----------------|------------|
| 29 August 2005 | 08/09/2005 |
|----------------|------------|

|  |                    |
|--|--------------------|
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Authorized officer |
|--|--------------------|

|                 |
|-----------------|
| Schweissguth, M |
|-----------------|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|                              |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP2005/053547            |

| C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |   |
|---|---|---|
| Category  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to Claim No.                                       |
| X   | EP O 436 923 A (EMS-INVENTA AG)<br>17 July 1991 (1991-07-17)<br>page 2, lines 28-47<br>-----<br>EP 1 216 823 A (DEGUSSA AG)<br>26 June 2002 (2002-06-26)<br>Paragraph '0007!<br>-----<br>wo 02/44604 A (NOBEL PLASTIQUES; GUIPPE,<br>JEROME) 6 June 2002 (2002-06-06)<br>page 1, line 1 - page 2, line 19; Claims<br>1,2<br>-----<br>DE 102 04 395 A1 (EMS-CHEMIE AG, DOMAT)<br>18 September 2003 (2003-09-18)<br>paragraphs '0024! - '0030!<br>-----<br>EP 0 754 898 A (EMS-INVENTA AG)<br>22 January 1997 (1997-01-22)<br>Claim 1<br>-----<br>wo 2004/033545 A (BOREALIS TECHNOLOGY OY;<br>OEYSAED, HARRY; JAMTVEDT, SVEIN; FROEHAUG,<br>AST) 22 April 2004 (2004-04-22)<br>page 2, lines 12-16<br>-----<br>DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199837<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A23, AN 1998-434025<br>XP002342497<br>& JP 10 182874 A (UBE IND LTD)<br>7 July 1998 (1998-07-07)<br>abstract<br>-----<br>DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199811<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A23, AN 1998-114878<br>XP002342498<br>& JP 10 001592 A (POLYPLASTICS KK)<br>6 January 1998 (1998-01-06)<br>abstract<br>-----<br>DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 200462<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A23, AN 1997-369667<br>XP002342499<br>& JP 03 568663 B2 (MITSUBISHI CHEM CORP)<br>22 September 2004 (2004-09-22)<br>abstract<br>----- | 1,12<br>1-4<br>1-4<br>6<br>12<br>5<br>5<br>5<br>5<br>5<br>5 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

|                              |  |
|------------------------------|--|
| International Application No |  |
| PCT/EP2005/053547            |  |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |       |  | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-------|--|------------------|
| DE 3715251                             | AI 01-12-1988    | ES 2007825              | A6    |  | 01-07-1989       |
|  |                  | FR 2614967              | AI    |  | 10-11-1988       |
|  |                  | GB 2204376              | A , B |  | 09-11-1988       |
|  |                  | IT 1217438              | B     |  | 22-03-1990       |
|  |                  | JP 1951316              | C     |  | 10-07-1995       |
|  |                  | JP 6074871              | B     |  | 21-09-1994       |
|  |                  | JP 63289390             | A     |  | 25-11-1988       |
| EP 0659535                             | A 28-06-1995     | DE 9319880              | U1    |  | 17-03-1994       |
|  |                  | CA 2138906              | AI    |  | 24-06-1995       |
|  |                  | DE 59408767             | DI    |  | 28-10-1999       |
|  |                  | EP 0659535              | A2    |  | 28-06-1995       |
|  |                  | ES 2136155              | T3    |  | 16-11-1999       |
|  |                  | JP 7214647              | A     |  | 15-08-1995       |
|  |                  | US 5588468              | A     |  | 31-12-1996       |
| EP 0659534                             | A 28-06-1995     | DE 9319879              | U1    |  | 17-03-1994       |
|  |                  | CA 2138903              | AI    |  | 24-06-1995       |
|  |                  | DE 59409564             | DI    |  | 30-11-2000       |
|  |                  | EP 0659534              | A2    |  | 28-06-1995       |
|  |                  | ES 2150965              | T3    |  | 16-12-2000       |
|  |                  | JP 7214690              | A     |  | 15-08-1995       |
|  |                  | US 5560398              | A     |  | 01-10-1996       |
| EP 0436923                             | A 17-07-1991     | DE 4000434              | Cl    |  | 18-04-1991       |
|  |                  | DE 59009137             | DI    |  | 29-06-1995       |
|  |                  | EP 0436923              | A2    |  | 17-07-1991       |
|  |                  | JP 3249142              | B2    |  | 21-01-2002       |
|  |                  | JP 4290691              | A     |  | 15-10-1992       |
|  |                  | US 5850855              | A     |  | 22-12-1998       |
| EP 1216823                             | A 26-06-2002     | DE 10065177             | AI    |  | 27-06-2002       |
|  |                  | AT 243116               | T     |  | 15-07-2003       |
|  |                  | AU 9737501              | A     |  | 27-06-2002       |
|  |                  | BR 0106242              | A     |  | 20-08-2002       |
|  |                  | CA 2365800              | AI    |  | 23-06-2002       |
|  |                  | CN 1363465              | A , C |  | 14-08-2002       |
|  |                  | DE 50100321             | DI    |  | 24-07-2003       |
|  |                  | EP 1216823              | A2    |  | 26-06-2002       |
|  |                  | ES 2198381              | T3    |  | 01-02-2004       |
|  |                  | JP 2002234122           | A     |  | 20-08-2002       |
|  |                  | NO 20016309             | A     |  | 24-06-2002       |
|  |                  | PT 1216823              | T     |  | 28-11-2003       |
|  |                  | US 2002082352           | AI    |  | 27-06-2002       |
| WO 0244604                             | A 06-06-2002     | FR 2817320              | AI    |  | 31-05-2002       |
|  |                  | AU 2202902              | A     |  | 11-06-2002       |
|  |                  | EP 1337777              | AI    |  | 27-08-2003       |
|  |                  | WO 0244604              | AI    |  | 06-06-2002       |
| DE 10204395                            | AI 18-09-2003    | EP 1333052              | AI    |  | 06-08-2003       |
|  |                  | JP 2003247672           | A     |  | 05-09-2003       |
|  |                  | US 2003190444           | AI    |  | 09-10-2003       |
| EP 0754898                             | A 22-01-1997     | DE 29511606             | U1    |  | 21-09-1995       |
|  |                  | DE 59600202             | DI    |  | 18-06-1998       |
|  |                  | EP 0754898              | AI    |  | 22-01-1997       |
|  |                  | JP 3420891              | B2    |  | 30-06-2003       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/053547

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |                  | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------------|
| EP 0754898                             | A                | JP                      | 9029869 A        | 04-02-1997       |
|  |                  | US                      | 5850855 A        | 22-12-1998       |
| WO 2004033545                          | A                | 22-04-2004              | WO 2004033545 A1 | 22-04-2004       |
|  |                  | AU                      | 2002350504 A1    | 04-05-2004       |
|  |                  | BR                      | 0215901 A        | 09-08-2005       |
|  |                  | EP                      | 1549704 A1       | 06-07-2005       |
| JP 10182874                            | A                | 07-07-1998              | NONE             |                  |
| JP 10001592                            | A                | 06-01-1998              | NONE             |                  |
| JP 3568663                             | B2               | 22-09-2004              | JP 9157520 A     | 17-06-1997       |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/053547

| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 7 B32B3/20 B32B27/32 B32B27/34 F16L11/04   |   |   |                            |
|---|---|---|----------------------------|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |   |   |                            |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierter Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 B32B F16L   |   |   |                            |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |   |   |                            |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal , WPI Data   |   |   |                            |
| <b>C ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>   |   |   |                            |
| Kategorie <sup>o</sup>  | Bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr Anspruch Nr  |                            |
| X   | DE 37 15 251 A1 (TECHNOFORM CAPRANO +<br>BRUNNHOFER KG; TECHNOFORM CAPRANO +<br>BRUNNHOFER KG)<br>1. Dezember 1988 (1988-12-01)<br>Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 3, Zeile 4 | 1   |                            |
| Y   | Anspruch 1  | 6   |                            |
| Y   | Anspruch 1  | 12  |                            |
| Y   | Anspruch 1  | 5   |                            |
| X   | EP 0 659 535 A (EMS-INVENTA AG)<br>28. Juni 1995 (1995-06-28)<br>Spalte 3, Zeilen 1-11  | 1   |                            |
| X   | EP 0 659 534 A (EMS-INVENTA AG)<br>28. Juni 1995 (1995-06-28)<br>Spalte 3, Zeilen 6-16  | 1   |                            |
|   | -/-   |   |                            |
| <b>I 1</b>  | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen   | <b>X</b>  | Siehe Anhang Patentfamilie |
| <ul style="list-style-type: none"> <li><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</li> <li><sup>'A'</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li><sup>'E'</sup> allerles Dokument das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist</li> <li><sup>'L'</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li><sup>'O'</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li><sup>'P'</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> |   | <ul style="list-style-type: none"> <li><sup>T*</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li><sup>'X'</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li><sup>'Y'</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li><sup>'&amp;</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |                            |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |   | Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts   |                            |
| 29. August 2005   |   | 08/09/2005  |                            |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P B 5818 Patenlaan 2<br>NL- 2280 HV RUISWIJK<br>Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016   |   | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Schweissguth, M  |                            |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

|   |
|---|
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2005/053547 |
|---|

| C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie"  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | EP 0 436 923 A (EMS-INVENTA AG)<br>17. Jul i 1991 (1991-07-17)<br>Seite 2, Zeilen 28-47<br>-----   | 1, 12              |
| X   | EP 1 216 823 A (DEGUSSA AG)<br>26. Juni 2002 (2002-06-26)<br>Absatz '0007!<br>-----  | 1-4                |
| X   | wo 02/44604 A (NOBEL PLASTIQUES; GUIPPE,<br>JEROME) 6. Juni 2002 (2002-06-06)<br>Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 19;<br>Ansprüche 1, 2<br>-----  | 1-4                |
| Y   | DE 102 04 395 A1 (EMS-CHEMIE AG, DOMAT)<br>18. September 2003 (2003-09-18)<br>Absätze '0024! - '0030!<br>-----   | 6                  |
| Y   | EP 0 754 898 A (EMS-INVENTA AG)<br>22. Januar 1997 (1997-01-22)<br>Anspruch 1<br>-----   | 12                 |
| Y   | wo 2004/033545 A (BOREALIS TECHNOLOGY OY;<br>OEYSAED, HARRY; JAMTVEDT, SVEIN; FROEHAUG,<br>AST) 22. April 2004 (2004-04-22)<br>Seite 2, Zeilen 12-16<br>-----  | 5                  |
| Y   | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199837<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A23, AN 1998-434025<br>XP002342497<br>& JP 10 182874 A (UBE IND LTD)<br>7. Jul i 1998 (1998-07-07)<br>Zusammenfassung<br>-----                | 5                  |
| Y   | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 199811<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A23, AN 1998-114878<br>XP002342498<br>& JP 10 001592 A (POLYPLASTICS KK)<br>6. Januar 1998 (1998-01-06)<br>Zusammenfassung<br>-----           | 5                  |
| P,A   | DATABASE WPI<br>Section Ch, Week 200462<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>Class A23, AN 1997-369667<br>XP002342499<br>& JP 03 568663 B2 (MITSUBISHI CHEM CORP)<br>22. September 2004 (2004-09-22)<br>Zusammenfassung<br>----- | 5                  |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen  
**PCT/EP2005/053547**

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument |    | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie |            |       | Datum der Veröffentlichung |
|---|----|----------------------------|--------------------------------|------------|-------|----------------------------|
| DE 3715251                                      | A1 | 01-12-1988                 | ES                             | 2007825    | A6    | 01-07-1989                 |
|   |    |                            | FR                             | 2614967    | A1    | 10-11-1988                 |
|   |    |                            | GB                             | 2204376    | A , B | 09-11-1988                 |
|   |    |                            | IT                             | 1217438    | B     | 22-03-1990                 |
|   |    |                            | JP                             | 1951316    | C     | 10-07-1995                 |
|   |    |                            | JP                             | 6074871    | B     | 21-09-1994                 |
|   |    |                            | JP                             | 63289390   | A     | 25-11-1988                 |
| EP 0659535                                      | A  | 28-06-1995                 | DE                             | 9319880    | U1    | 17-03-1994                 |
|   |    |                            | CA                             | 2138906    | A1    | 24-06-1995                 |
|   |    |                            | DE                             | 59408767   | D1    | 28-10-1999                 |
|   |    |                            | EP                             | 0659535    | A2    | 28-06-1995                 |
|   |    |                            | ES                             | 2136155    | T3    | 16-11-1999                 |
|   |    |                            | JP                             | 7214647    | A     | 15-08-1995                 |
|   |    |                            | US                             | 5588468    | A     | 31-12-1996                 |
| EP 0659534                                      | A  | 28-06-1995                 | DE                             | 9319879    | U1    | 17-03-1994                 |
|   |    |                            | CA                             | 2138903    | A1    | 24-06-1995                 |
|   |    |                            | DE                             | 59409564   | D1    | 30-11-2000                 |
|   |    |                            | EP                             | 0659534    | A2    | 28-06-1995                 |
|   |    |                            | ES                             | 2150965    | T3    | 16-12-2000                 |
|   |    |                            | JP                             | 7214690    | A     | 15-08-1995                 |
|   |    |                            | US                             | 5560398    | A     | 01-10-1996                 |
| EP 0436923                                      | A  | 17-07-1991                 | DE                             | 4000434    | C1    | 18-04-1991                 |
|   |    |                            | DE                             | 59009137   | D1    | 29-06-1995                 |
|   |    |                            | EP                             | 0436923    | A2    | 17-07-1991                 |
|   |    |                            | JP                             | 3249142    | B2    | 21-01-2002                 |
|   |    |                            | JP                             | 4290691    | A     | 15-10-1992                 |
|   |    |                            | US                             | 5850855    | A     | 22-12-1998                 |
| EP 1216823                                      | A  | 26-06-2002                 | DE                             | 10065177   | A1    | 27-06-2002                 |
|   |    |                            | AT                             | 243116     | T     | 15-07-2003                 |
|   |    |                            | AU                             | 9737501    | A     | 27-06-2002                 |
|   |    |                            | BR                             | 0106242    | A     | 20-08-2002                 |
|   |    |                            | CA                             | 2365800    | A1    | 23-06-2002                 |
|   |    |                            | CN                             | 1363465    | A , C | 14-08-2002                 |
|   |    |                            | DE                             | 50100321   | D1    | 24-07-2003                 |
|   |    |                            | EP                             | 1216823    | A2    | 26-06-2002                 |
|   |    |                            | ES                             | 2198381    | T3    | 01-02-2004                 |
|   |    |                            | JP                             | 2002234122 | A     | 20-08-2002                 |
|   |    |                            | NO                             | 20016309   | A     | 24-06-2002                 |
|   |    |                            | PT                             | 1216823    | T     | 28-11-2003                 |
|   |    |                            | US                             | 2002082352 | A1    | 27-06-2002                 |
| WO 0244604                                      | A  | 06-06-2002                 | FR                             | 2817320    | A1    | 31-05-2002                 |
|   |    |                            | AU                             | 2202902    | A     | 11-06-2002                 |
|   |    |                            | EP                             | 1337777    | A1    | 27-08-2003                 |
|   |    |                            | wo                             | 0244604    | A1    | 06-06-2002                 |
| DE 10204395                                     | A1 | 18-09-2003                 | EP                             | 1333052    | A1    | 06-08-2003                 |
|   |    |                            | JP                             | 2003247672 | A     | 05-09-2003                 |
|   |    |                            | US                             | 2003190444 | A1    | 09-10-2003                 |
| EP 0754898                                      | A  | 22-01-1997                 | DE                             | 29511606   | U1    | 21-09-1995                 |
|   |    |                            | DE                             | 59600202   | D1    | 18-06-1998                 |
|   |    |                            | EP                             | 0754898    | A1    | 22-01-1997                 |
|   |    |                            | JP                             | 3420891    | B2    | 30-06-2003                 |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

|   |
|---|
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP2005/053547 |
|---|

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der Patentfamilie  | Datum der Veröffentlichung                           |
|---|----------------------------|----|---|--|
| EP 0754898 A                                    |                            |    | JP 9029869 A<br>US 5850855 A  | 04-02-1997<br>22-12-1998                             |
| WO 2004033545 A                                 | 22-04-2004                 |    | WO 2004033545 A1<br>AU 2002350504 A1<br>BR 0215901 A<br>EP 1549704 A1 | 22-04-2004<br>04-05-2004<br>09-08-2005<br>06-07-2005 |
| JP 10182874 A                                   | 07-07-1998                 |    | KEINE   |  |
| JP 10001592 A                                   | 06-01-1998                 |    | KEINE   |  |
| JP 3568663 B2                                   | 22-09-2004                 | JP | 9157520 A   | 17-06-1997   |